

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/097151 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 2/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10612

(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 5 日 (05.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-158364 2001 年 5 月 28 日 (28.05.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通一丁目1番28号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本京子 (FUJIMOTO, Kyoko) [JP/JP]. 志村 真 (SHIMURA, Makoto)

[JP/JP]. 佐藤 進 (SATO, Susumu) [JP/JP]. 飛山洋一 (TOBIYAMA, Yoichi) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 落合憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 日比谷国際ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, KR, MX, US.

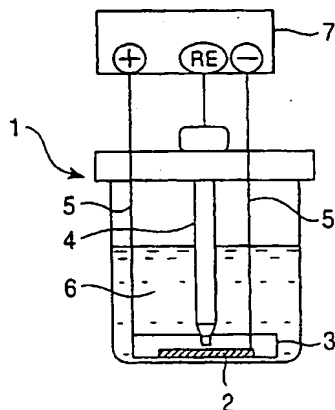
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALLOY GALVANIZED STEEL PLATE HAVING EXCELLENT SLIDABILITY

(54) 発明の名称: 摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板



(57) Abstract: An alloy galvanized steel plate produced by forming a hot dip galvanization layer on the surface of a steel plate and then alloying it. The steel plate has a potential of -850 mV or below when it is immersed into a zinc sulfate-sodium chloride electrolyte or the quantity of electricity flowing at the time of constant potential electrolysis in a zinc sulfate-sodium chloride electrolyte at a potential of -940 mV to -920 mV is 0.5 C/cm<sup>2</sup> or less. The steel sheet exhibits excellent machinability, especially slidability.

[続葉有]

WO 02/097151 A1



---

(57) 要約:

鋼板の表面に熔融亜鉛めっき層を形成し、次いで合金化処理を施して得られた合金化熔融亜鉛めっき鋼板であり、硫酸亜鉛－塩化ナトリウム電解液に浸漬して、電位が $-850\text{ mV}$ 以下となる鋼板、あるいは、硫酸亜鉛－塩化ナトリウム電解液で、電位が $-940\text{ mV}$ ないし $-920\text{ mV}$ の範囲で定電位電解法により電解した際に流れる電気量が $0.5\text{ C/cm}^2$ 以下となる鋼板で、加工性、特に摺動性に優れる。

## 明 細 書

摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板

## 技術分野

本発明は、自動車の車体用防錆鋼板として好適な摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。

## 背景技術

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車の車体用防錆鋼板として広く使用されている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板を自動車の車体に加工する際にはプレス成形を行なうので、防錆特性のみならず、摺動性が優れていることが要求される。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造工程は、素材となる鋼板をめっき浴中に浸漬して鋼板の表面に溶融亜鉛めっき層を形成する工程と、溶融亜鉛めっき層を有する鋼板に合金化処理を施して合金化溶融亜鉛めっき層を形成する工程とに大別される。

めっき浴中で鋼板の表面に形成される溶融亜鉛めっき層は、ZnとFeの金属間化合物 ( $\epsilon$ ,  $\delta$ 1,  $\Gamma$ ) からなっており、合金化処理によって形成される合金化溶融亜鉛めっき層の摺動性は、その金属間化合物の組成に応じて変動する。そこで合金化処理を施す前に形成される溶融亜鉛めっき層の金属間化合物の組成を制御することによって、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の摺動性を向上させる技術が種々提案されている。

たとえば特開平9-209106号公報には、合金化溶融亜鉛めっき用鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開示されている。この技術は、素材となる鋼板の成分を調整することによって摺動性の良好な合金化溶融亜鉛めっき層を形成させようとするものである。しかし、めっき工程の作業条件が変動すると溶融亜鉛めっき層の組成も変化し、合金化溶融亜鉛めっき層の摺動性がその影響を受ける。したがって特開平9-209106号公報に開示された技術では、良好な摺動性を安定して得るのは困難であった。

また特開平11-200004号公報には、摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開示されている。この技術は、合金化溶融亜鉛めっき層の表面にTiおよびAlを主成分とする結晶を析出させることによって、摺動性と耐めっき剥離性を兼ね備えた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造しようとするものである。しかし、TiとAlを主成分とする結晶を析出させるためには、めっき浴にTiを添加しなければならない。一方、めっき浴にTiを添加すると、Ti-Al系の金属間化合物（いわゆるドロス）が発生して溶融亜鉛めっき層に付着するので、めっき鋼板の表面外観という観点から問題となる。

#### 発明の開示

本発明は上記のような問題を解消し、優れた摺動性を安定して得られる合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

本発明者らは、摺動性の良好な合金化溶融亜鉛めっき層について詳細に調査した。

本発明者らは、種々の合金化溶融亜鉛めっき鋼板をアノードとし、

硫酸亜鉛－塩化ナトリウム水溶液を電解液として、合金化溶融亜鉛めっき層を定電位電解法で電解し、その時の電解挙動を調査した。さらに、定電位電解に要する電気量と摺動性の関係を調査した結果、上記電解液中に浸漬した際の電位が一定値以下の場合、あるいは定電位電解が終了するまでの合計の電気量が一定量以下の場合に摺動性が良好であることを見出した。

本発明は、この知見をもとに、さらに研究をすすめてなされたものである。

本発明は硫酸亜鉛－塩化ナトリウム系の電解液中に浸漬した際の飽和カロメル電極に対する電位が $-850\text{ mV}$ 以下であることを特徴とする加工性、特に摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、あるいは、硫酸亜鉛－塩化ナトリウム系の電解液中で、飽和カロメル電極に対する電位が $-940\text{ mV} \sim -920\text{ mV}$ の範囲で定電位電解法により電解した際に流れる電気量が $0.5\text{ C/cm}^2$ 以下であることを特徴とする加工性、特に摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

なお、上記電気量が $0.3\text{ C/cm}^2$ 以下である場合には、さらに良好な摺動性を有する。

#### 図面の簡単な説明

図1は定電位電解装置の例を模式的に示す配置図の縦断面図であり、図2はその透視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、硫酸亜鉛－塩化ナトリウム

系の電解液中で、飽和カロメル電極に対する電位が $-940\text{ mV}$ から $-920\text{ mV}$ の範囲内で定電位電解法により電解した際に流れる電気量が $0.5\text{ C/cm}^2$ 以下であること、あるいは同電解液中に浸漬した際の飽和カロメル電極に対する電位が $-850\text{ mV}$ 以下であることが必要である。下地となる鋼板の組織や表面形状によっては、両条件を必ずしも同時に充足しない場合もあるが、どちらかの条件が満たされれば目的を達成できる。

定電位電解した際に流れる電気量が $0.5\text{ C/cm}^2$ 以下の合金化溶解亜鉛めっき鋼板であれば、摺動性を評価する各種の試験において良好な特性を得られる。なお、定電位電解の終了時点としては、定電位電解の進行に伴って電解電流密度が減少して、 $5\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ に達する時点を選ぶ。摺動性を評価する試験としては円筒平底カップ絞り試験が例示できる。定電位電解は硫酸亜鉛—塩化ナトリウム系の電解液中で、合金化溶解亜鉛めっき鋼板をアノードとして飽和カロメル電極に対する電位が $-940\text{ mV}$ から $-920\text{ mV}$ の範囲内で行なう。電位を $-940\text{ mV}$ から $-920\text{ mV}$ とする理由は、合金化溶解亜鉛めっき層のうち摺動性に影響の大きい部分を選択的に電解するためである。硫酸亜鉛—塩化ナトリウム系の電解液中で電解を行なうのは、この電解液は合金化溶解亜鉛めっき層の化学溶解作用が小さく、かつ、めっき層の表面に生成する酸化皮膜などの影響を受け難いことが理由である。なお、電解液を変更する場合は、その変更に応じて合金化溶解亜鉛めっき層のうち摺動性に影響の大きい部分を選択的に電解しうる電位が変化するので、その変化を予備試験により確認しておく必要がある。

合金化溶解亜鉛めっき鋼板を硫酸亜鉛—塩化ナトリウム系電解液中

に浸漬した場合の電位が低いほど、定電位電解した際に流れる電気量が小さくなる傾向が見られる。定電位電解装置1の一例を図1、図2に示す。合金化溶融亜鉛めっき鋼板（試料）2をアノードとし、対極（カソード）3として例えば白金リングあるいは白金板等を用い、それぞれを白金線5により電位設定のための装置7と結線する。電位の設定は、ポテンシオスタットで設定するのが好ましく、電位基準として飽和カロメル電極、銀―塩化銀電極等の参照電極（RE）4を使用する。

電解液6は、合金化溶融亜鉛めっき層の化学溶解作用が小さく、かつ表面に生成する酸化皮膜などの影響を受け難い硫酸亜鉛―塩化ナトリウム水溶液を用いる。硫酸亜鉛濃度は1～50mass%，塩化ナトリウム濃度は1～30mass%とするのが好ましい。本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、製造方法によって規定されるものではないが、例えば特開平7-41925号や特開平10-130802号公報に開示されるような方法で合金化条件を制御すること、さらに、めっき、合金化条件を緻密に調整することにより製造できる。特に、めっき層中Al含有量を高めに制御することにより、通常よりも高温合金化条件に制御する。

また、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の特徴を有する合金化溶融亜鉛めっき層を生成せしめるためには、めっき層の片面のめっき付着量 $40 \sim 60 \text{ g/m}^2$ ，亜鉛めっき層中のFe含有率9～13mass%，Al含有率0.20～0.30mass%，Pb含有率0.002～0.2 mass%，Mn含有率0.001～0.1 mass%，Si含有率0.0001～0.01mass%，P含有率0.0001～0.01mass%とする事が好ましい。Mn，Si，Pは必ずしも同時に含有されている必要はない。

鋼種としては限定されないが、例えば極低炭素鋼（一例としてC0.0020—Si0.01—Mn0.10—P0.01—Al0.030—Ti0.025—Nb0.010mass%）などが好適である。特にB含有率0.0002～0.015 mass%，Sb含有率0.002～0.015 mass%のどちらか、あるいは両者を充足すれば、摺動性に特に優れためっき層を有する鋼板が得られる。

#### <実施例>

表1に示す組成を有する極低炭素鋼の供試材を転炉で溶製した後、連続鑄造によってスラブとした。このスラブをスラブ加熱温度1150～1250℃とし、熱延工程の最終仕上げ温度を920℃とし、550℃で巻き取って、3.2mm厚の熱延板コイルを作製し、酸洗で黒皮除去後、冷間圧延し、0.8mm厚の冷延鋼板とした。



表1

C (mass%)	Si (mass%)	Mn (mass%)	P (mass%)	Al (mass%)	Ti (mass%)	Nb (mass%)	Sb (mass%)	B (mass%)
0.0020	0.01	0.10	0.01	0.030	0.025	0.010	0.007	0.0005

この冷延鋼板を連続溶融亜鉛めっきラインにおいて焼鈍温度 790 ~ 830 °C で合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。めっき浴への侵入板温は 460 ~ 470 °C, めっき浴の浴温は 460 ~ 470 °C, 合金化温度は 490 ~ 530 °C とした。片面のめっき付着量は  $40 \sim 50 \text{ g} / \text{m}^2$  とし、両面のめっき付着量を同一となるように製造した。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板を直径 15mm の円形に打ち抜いた後、飽和カロメル電極に対する電位 - 930 mV で定電位電解した。電解液には 20mass% 硫酸亜鉛 - 10mass% 塩化ナトリウム水溶液を用いた。電流密度が  $5 \mu \text{ A} / \text{cm}^2$  になるまで電解し、電解開始から流れた電気量を測定した。電解に要する時間は 10 ~ 20 分程度であった。定電位電解の終点判定は電解電流密度が減少して  $5 \mu \text{ A} / \text{cm}^2$  に達する時点とした。但し、終点近くでは電流値が小さいのでこれより若干低い値を終点判定のために選んでも、電気量測定への影響はなく、正しい評価が可能である。

また、上記の円形に打ち抜いた鋼板を試片として、試片の上記電解液中における飽和カロメル電極に対する浸漬電位を測定した。

比較のための摺動性の評価には  $1.5 \text{ g} / \text{m}^2$  の通常の防錆油を塗油した後、直径 33mm の円筒平底カップ絞り試験を行ない、限界絞り比を求めた。限界絞り比は数字が小さいほど良好な摺動性を示す。限界絞り比 2.0% 以上を 1、1.9 ~ 2.0% を 2、1.8 ~ 1.9 % を 3、1.7 ~ 1.8 % を 4、1.7% 以下を 5 と、評点を定め、結果を表 2 に示す。

表2

	片面の めっき付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	めっき層中の含有量		浸漬電位 (mV vs SCE)	定電位電解時の 電解電流量 ( $\text{C}/\text{cm}^2$ )	撹動性 評価結果
		Zn (mass%)	Fe (mass%)			
発明例1	40	90.4	9.6	- 900	0.13	1
発明例2	47	88.3	11.6	- 880	0.16	1
発明例3	40	88.5	11.5	- 886	0.21	1
発明例4	45	89.6	10.4	- 870	0.30	1
発明例5	43	90.1	9.9	- 852	0.47	3
発明例6	45	90.8	9.2	- 845	0.47	3
発明例7	47	91.0	9.0	- 854	0.52	3
比較例	42	90.0	10.0	- 825	0.55	5

電気量  $0.5 \text{ C/cm}^2$  以下のめっき鋼板はどれも摺動性が「評価 3」以下で、良好な摺動性を示したのに対して、 $0.5 \text{ C/cm}^2$  を超える比較例では摺動性が「評価 5」と劣っている。特に電気量  $0.3 \text{ C/cm}^2$  以下のめっき鋼板はすべて「評価 1」で、特に優れた摺動性を示す。

また、浸漬電位が  $-850 \text{ mV}$  以下の鋼板はいずれも摺動性が「評価 3」以下で、良好な摺動性を示す。

#### 産業上の利用可能性

本発明では、優れた摺動性を安定して得られる合金化熔融亜鉛めっき鋼板を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 硫酸亜鉛－塩化ナトリウム系の電解液中で、飽和カロメル電極に対する電位が $-940\text{ mV}$ から $-920\text{ mV}$ の範囲内で定電位電解法により電解した際に流れる電気量が $0.5\text{ C/cm}^2$ 以下であることを特徴とする加工性、特に摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。
2. 硫酸亜鉛－塩化ナトリウム系の電解液中に浸漬した際の飽和カロメル電極に対する電位が $-850\text{ mV}$ 以下であることを特徴とする加工性、特に摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

図 1

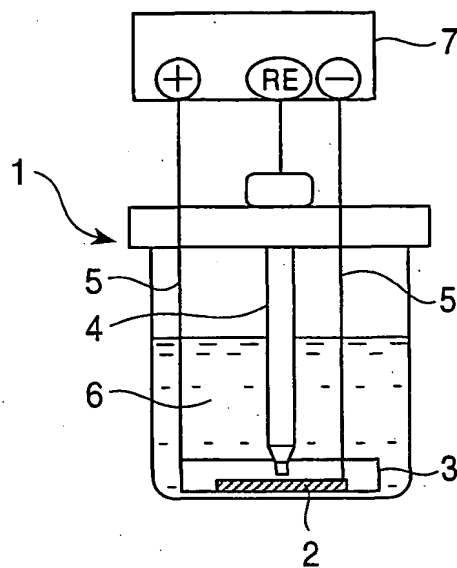
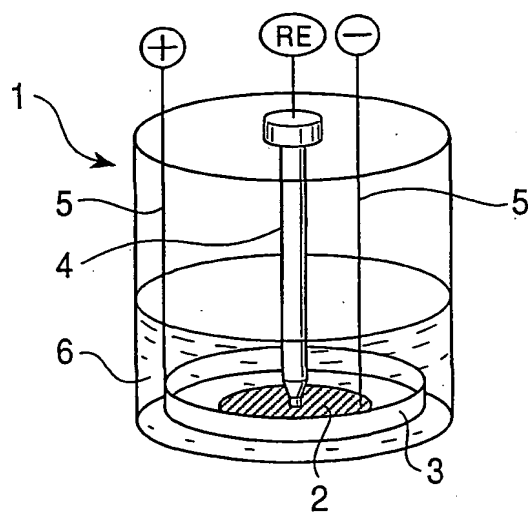


図 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10612

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/00-2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS[YOYUAENMEKKI\*DEN'I] (in Japanese)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-192209, A (Nippon Steel Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), (Family: none)	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 March, 2002 (01.03.02)Date of mailing of the international search report  
12 March, 2002 (12.03.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C2/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C2/00-2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS 「ヨウユウアエンメッキ\*デンイ」

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-192209 A (新日本製鐵株式会社) 200 0.07.11 (ファミリーなし)	1-2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.02

国際調査報告の発送日

12.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

印

4E

8315

電話番号 03-3581-1101 内線 3425